

Partial translation of JP-A-2-107315

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GASRS AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GASES

5 (43) Date of publication of application: APRIL 19, 1990

(21) Application number: 63-262029

(22) Date of filing: OCTOBER 18, 1988

(71) Applicant: BABUCOCK HITACHI KABUSHIKI KAISHA

(72) Inventor: YASUYOSHI KATO, NOBUE TESHIMA, KUNIHIKO KONISHI  
10 and TOSHIAKI MATSUDA

2. Claims

(1) A catalyst for purifying exhaust gases characterizing by  
15 mixing a zirconium oxide or titanium oxide supported with copper  
and/or cobalt with a copper-replaced type zeolite.

(2) A method for purifying exhaust gases characterizing by  
removing nitrogen oxides and carbon monoxide in the exhaust gases  
by means of ammonia catalytic reduction method using a mixed  
20 catalyst of a zirconium oxide or titanium oxide supported with  
copper and/or cobalt with a copper-replaced type zeolite.

Page 2, upper right hand column, lines 5-9

An object of the present invention is to solve the problem  
25 of the conventional techniques and to provide a catalyst for  
purifying exhaust gases that can effectively perform in the same  
reactor both carbon monoxide oxidation reaction and NO<sub>x</sub> reduction  
reaction using NH<sub>3</sub>, and a method for purifying exhaust gases.

Page 2, upper right hand column, lines 11-16

First of the present invention relates a catalyst for purifying exhaust gases characterizing by mixing zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) or titanium oxide ( $TiO_2$ ) supported with copper (Cu) and/or cobalt (Co) (hereinafter it is referred to as "first component") with a copper-replaced type zeolite (hereinafter it is referred to as "second component").

## ⑫公開特許公報(A) 平2-107315

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>B 01 D 53/36  
B 01 J 29/18  
29/24

識別記号

104 A  
A

庁内整理番号

8516-4D  
6750-4C

⑭公開 平成2年(1990)4月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮発明の名称 排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法

⑯特願 昭63-262029

⑰出願 昭63(1988)10月18日

⑮発明者 加藤 泰良 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

⑮発明者 手嶋 信江 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

⑮発明者 小西 邦彦 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

⑮発明者 松田 敏昭 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

⑯出願人 パブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

⑰代理人 弁理士 川北 武昌

## 明細書

## 1.発明の名称

排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法

## 2.特許請求の範囲

(1) 銅および/またはコバルトを担持した酸化ジルコニウムまたは酸化チタンと、銅置換型ゼオライトとを混合してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

(2) 排ガス中の窒素酸化物および一酸化炭素を、銅および/またはコバルトを担持した酸化ジルコニウムまたは酸化チタンと、銅置換型ゼオライトとの混合触媒を用い、アンモニア接触還元によって除去することを特徴とする排ガス浄化方法。

## 3.発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法に係り、特に窒素酸化物のアンモニア還元反応と一酸化炭素の酸化反応とに活性な触媒を用いた排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法に関する。

## (従来の技術)

近年、米国を始めとする各国において、ガスクーピングやディーゼルエンジン等の各種エンジンと併熱回収ボイラとを組み合せた、複合発電システムや電熱供給システムが多数設置されている。これらの設備は人口密集地域に設置されることが多いため、設備から排出される排ガス中の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)と一酸化炭素(CO)が、公害発生の原因となっている。このため、第6図および第7図に示すような排ガス浄化装置が用いられ、NO<sub>x</sub>およびCOの除去が行われている。第6図において、ガスクーピング1からの排ガスは、まず貴金属系のCO酸化触媒5aと接触して排ガス中のCOが酸化され、次に蒸気タービン7と連絡された過熱器2および蒸発器3を経て、アンモニア(NH<sub>3</sub>)注入装置5から注入されたNH<sub>3</sub>とともに脱硝触媒5bと接触し、NO<sub>x</sub>が還元除去され、蒸発器4を経て煙突8から大気中に放出される。CO酸化触媒5aとしては、白金(Pt)、パラジウム(Pd)などを担持したアルミニナ系の触媒が用いられ、脱硝触媒5bとしては、ボイラ

の排ガス処理に使用されている物理脱硝用触媒と同様のバナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タンクスチタン(W)等を活性成分とする酸化チタン系脱硝触媒が使用されている。

第6図の排ガス浄化装置では、反応器を2つ必要とするため、設置費用が高くなり、また設置スペースに制約を受けるという欠点がある。NH<sub>3</sub>の注入を貴金属系CO酸化触媒の前で行なえないため、NH<sub>3</sub>注入口から脱硝触媒の間に十分な混合スペースを取ることができず、高い脱硝率が得られず、未反応NH<sub>3</sub>のリーク量が多いという問題がある。さらに高価な貴金属触媒を多量に使用するという欠点がある。

第7図はCO酸化触媒5aを脱硝触媒5bと同一反応器に設置した排ガス浄化装置があるが、この装置では、CO酸化触媒5aとして通常使用されているCO酸化活性に優れる貴金属触媒が、NH<sub>3</sub>の酸化反応にも活性であり、NO<sub>x</sub>還元反応のまえにNH<sub>3</sub>を酸化してNO<sub>x</sub>を発生させるため、高い脱硝率を得ることができない。また高価

な貴金属系触媒を低温域で使用するため触媒の使用量を多くする必要がありコスト高となる欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、CO酸化反応とNH<sub>3</sub>によるNO<sub>x</sub>の還元反応を同一反応器で効率よく行なうことができる排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の第1は、銅(Cu)および/またはコバルト(Co)を担持した酸化ジルコニア(2rO<sub>2</sub>)または酸化チタン(TiO<sub>2</sub>) (以下、第一成分という)と、銅置換型ゼオライト (以下、第二成分という)とを混合してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒に関する。

本発明の第2は、排ガス中の窒素酸化物および一酸化炭素を、銅および/またはコバルトを担持した酸化ジルコニアまたは酸化チタンと、銅置換型ゼオライトとの混合触媒を用い、アンモニア

接触還元によって除去することを特徴とする排ガス浄化方法に関する。

(作用)

第2図は、本発明の排ガス浄化触媒の拡大断面図である。図において、本発明の触媒は、Cuおよび/またはCoを担持したZrO<sub>2</sub>またはTiO<sub>2</sub>の第一成分粒子Aと、Cuで置換されたゼオライトの第二成分粒子Bとが物理的に混合された状態にある。

第一成分であるCuおよび/またはCo担持ZrO<sub>2</sub>またはTiO<sub>2</sub>触媒は、その酸化作用によって(1)式のように反応して排ガス中のCOの酸化を促進し、

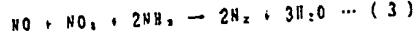


これと同時に排ガス中のNOの一部を(2)式のように酸化してNO<sub>2</sub>を生成する。



生成したNO<sub>2</sub>と残存するNOは、第二成分であるCu置換ゼオライトの強い固体酸性によって吸着されたNH<sub>3</sub>と(3)式のように反応し、N<sub>2</sub>と

なる。



(3)式の反応は、通常の脱硝反応(下式(4))に比べて非常に早いため、NH<sub>3</sub>は(3)式の反応によって極めて速かに消費される。



このため前記第一成分は、通常ではNH<sub>3</sub>を酸化してNO<sub>x</sub>を生成し、脱硝率を低下させるが、第二成分であるCu置換ゼオライトと混合して用いることによってゼオライト上へのNH<sub>3</sub>の吸着が一層促進され、第一成分によるNH<sub>3</sub>の酸化反応はほとんど生じることなく、脱硝反応を効率よく促進させることができる。

従って、従来より少ない触媒量で、同一反応器で第一混合触媒層を用いてCOとNO<sub>x</sub>の除去を効率よく行なうことができる。

本発明に用いられる第一成分は、例えばCuまたはCoの硝酸塩、酢酸塩などの塩類を、水酸化ジルコニアム、メタチクン酸、酸化ジルコニアムなどと混結する方法、CuまたはCoの塩類と、

ZrまたはTiの硫酸塩、オキシ硫酸塩類の可溶性ZrまたはTi塩類等との混合溶液から共沈法で得る方法などによって得ることができる。これらの組成物は400~600°Cで焼成した後、1mm以下が50%以上になるように粉砕して使用することが好ましい。

本発明に用いられる第二成分は、水素型モルデナイト、クリノアチロライト、エリオナイト、Y型ゼオライトなどの他、Na、Cs型の前記ゼオライトの1~10μm程度の粉末を、それぞれCe塩類水溶液に浸漬するか、またはそれらの水溶液とともに混練後、必要に応じて水洗、乾燥、焼成することによって調製される。

次に前記第一成分と第二成分とは物理的に混合された状態を保持しながら、例えば転式プレス、湿式成形、ウォッシュコーティングなどによって成形または被覆される。ここで物理的な混合状態とは、X線回折、電子または光学顕微鏡などの通常の測定手段で第一成分と第二成分とがそれぞれ識別できる状態をいう。成形に当たって所存は混

合される。この混合は可能な限り物理的な混合であることが好ましく、摩擦の激しく生じるような混合や成形方法は好ましくない。成形に当たっては、適宜、有機、無機バインダー等を使用することができる。また液膜に当たっては、触媒組成物をスラリ状にしてセラミックス製ハニカム粗体や金属基板の上にコーティングしてもよい。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

#### 実施例1

硝酸銅 ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) 5.0gを水50gに溶かした水溶液中に、水酸化ジルコニウム粉末 (キシダ化学社製、ZrO<sub>2</sub>: 90%) 3.5gを加え、砂浴上で蒸発乾固した。得られた固体物を空気中で500°Cで2時間焼成した後、平均粒径を1mmに粉砕し、第一成分とした。

硝酸銅 ( $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ) 2.8gを水100gに溶かし、平均粒径約1.0μmの水素型モルデナイトを3.0gを加え、砂浴上で蒸発乾固し、Ce及Ceゼオライトを調整し、180°C

で2時間乾燥後、500°Cで2時間空気中で焼成し、第二成分とした。

前記第一成分3gと第二成分7gを乳ばらで乾式混合した後、油圧プレスを用いて直徑13mm×長さ6mmに成形した後、10~20ノックに破碎して本発明の排ガス淨化用触媒を得た。

#### 比較例1 および2

実施例1で得られた第一成分および第二成分を各々単独で、実施例1と同様の方法で成形して触媒を調製した。

#### 実施例2

実施例1の水酸化ジルコニウムに替えて、メタチクン酸粉末 (SO<sub>3</sub>含有量0.2%、TiO<sub>2</sub>含有量8.0%) 3.94gを用いた以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

#### 実施例3

実施例1の硝酸銅に替えて、硝酸コバルト ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 7.8gを用いて第一成分を作製した以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

#### 実施例4

実施例1の水素型モルデナイトに替えて、Na型Yゼオライトを用いた以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。

#### 比較例3~5

実施例2および3の第一成分、実施例4の第二成分をそれぞれ単独で、実施例1と同様の方法で成形して触媒を調製した。

#### <試験例1>

実施例2、比較例1および2で得られた触媒1は既り、正1表に示す条件で、COの酸化反応活性と、NOのNH<sub>3</sub>還元反応活性を測った。得られた結果を第3図に示した。

第1表

CO	200 μm
NO	200 "
NH <sub>3</sub>	240 "
O <sub>2</sub>	10%
H <sub>2</sub> O	5%
CO <sub>2</sub>	6%
N <sub>2</sub>	残部
温度	250~400°C
SV	184,000 h <sup>-1</sup>

図から、第一成分単独の比較例1では、CO酸化率は高いものの脱硝反応はほとんど進行せず、高温度ではNH<sub>3</sub>酸化によってNO<sub>x</sub>を発生し、脱硝率は負の値を示した。また第二成分単独の比較例2では、脱硝反応は高いが、CO除去率が低いことが示された。これに対し実施例1の触媒は、CO除去率が高いだけでなく、脱硝率が比較例2よりも高いという優れた性能を有することが示された。

## &lt;実施例2&gt;

さらに第7図に示す装置を模擬し、上流部に比較例1の触媒を0.3mm、後流部に比較例2の触媒を0.7mm充填し、同様の反応を行なわせた。実施例1の触媒を用いた場合と比較し、結果を第4図に示した。図中の○印は実施例1、×印は第7図に示す装置の模擬実験の結果である。この図から模擬の装置の模擬実験の結果である。この図から模擬の装置の結果は、CO酸化率および脱硝率とともに著しく悪いことが示された。

## &lt;実施例3&gt;

実施例1～4および比較例1～5の触媒を、第

以上のように本発明の物理的混合状態の触媒によれば、CO除去と脱硝反応とを同時に行なわせることができることがわかった。

## 実施例5

実施例1の第一成分10gと第二成分の粉末10gを30%SiO<sub>2</sub>を含有するコロイダルシリカゾル(日産化学社製スノーテックス-0)30gとを混合し、スラリ状物質を得た。このスラリ中に、金属アルミニウム浴射を100g/m<sup>2</sup>の割合で行なってSUS304製、厚さ0.2mmの板100mm×10mmを浸漬させ、スラリをコーティングした。乾燥後、500℃で2時間焼成して触媒とした。この時の触媒成分担持量は250g/m<sup>2</sup>であった。

この触媒を20mm×100mmの試片に切断し、本試片一枚を用い、第1表のガス組成およびガス流量1.34L/minの条件下でCO酸化率と脱硝率とを測定した。その結果を第5図に示した。

## 比較例6

特開昭59-168281号公報で示される方

1及び2の条件下で温度350℃のCO除去率および脱硝率を測定した。結果を第2表にまとめて示した。この図から、実施例の触媒はいずれもCO酸化率および脱硝率に優れるのに対し、比較例はCO酸化率または脱硝率が著しく低いことが示された。

## 第2表

触媒	組成		CO酸化率 (%)	脱硝率 (%)
	第一成分	第二成分		
実施例1	Cu/ZrO <sub>2</sub>	Cu-H型モルデナイト	69	96
～2	Cu/TiO <sub>2</sub>	—	52	93
～3	Cu/ZrO <sub>2</sub>	—	58	94
～4	Cu/ZrO <sub>2</sub>	Cu-Y型モルデナイト	67	97
比較例1	Cu/ZrO <sub>2</sub>	—	79	14
～2	—	Cu-H型モルデナイト	16	91
～3	Cu/TiO <sub>2</sub>	—	65	11
～4	Cu/ZrO <sub>2</sub>	—	79	-3
～5	—	Cu-Y型モルデナイト	30	91

注で調製したTi/Mo/V触媒(Ti/Mo/V=91/5/4(原子比))の触媒を同様の方法で、実施例5と同様にしてコーティングし、脱硝反応とCO除去率を測定した。その結果を第5図に示した。

この図から本実施例の触媒も従来の酸化チタン系触媒に比べて脱硝率だけでなくCO除去率に優れることが示された。

## (発明の効果)

本発明によれば、CO酸化反応とNH<sub>3</sub>によるNO<sub>x</sub>還元反応を同一の触媒層で行なうことができるため、同一の反応器でCO除去と脱硝を同時に行なうことができる。従って、本発明の触媒は特に複合発電システム等の排ガス処理システムに有用である。

## 4. 図面の簡単な説明

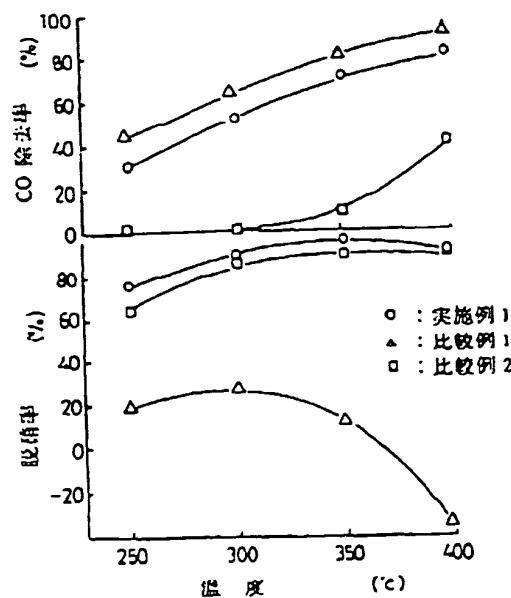
第1図は、本発明の一実施例を示す排ガス净化装置の断面図、第2図は、本発明の触媒の横断面図、第3図および第4図は、実施例1および比較例1、2の実験結果を示す図、第5図に、実施

第5および比較例の実験結果を示す図、第6図および7図は、従来技術の部分ガス浄化装置の系統図である。

1…ガスターイン、2…過熱器、3、4…蒸発器、5…触媒層、5a…CO酸化触媒、5b…脱硝触媒、6…NH<sub>3</sub>注入装置、7…蒸気タービン、8…煙突、A…第一成分粒子、B…第二成分粒子。

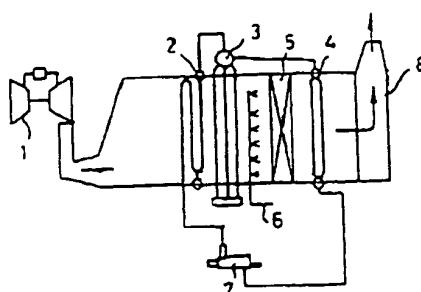
出願人 パブコック日立株式会社  
代理人 弁理士 川北武長

## 第3図



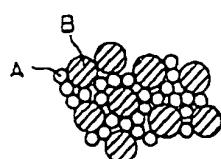
## 第1図

- 1: ガスターイン
- 2: 過熱器
- 3: 蒸発器 1
- 4: 蒸発器 2
- 5: 触媒層
- 6: NH<sub>3</sub>注入装置
- 7: 蒸気タービン
- 8: 煙突

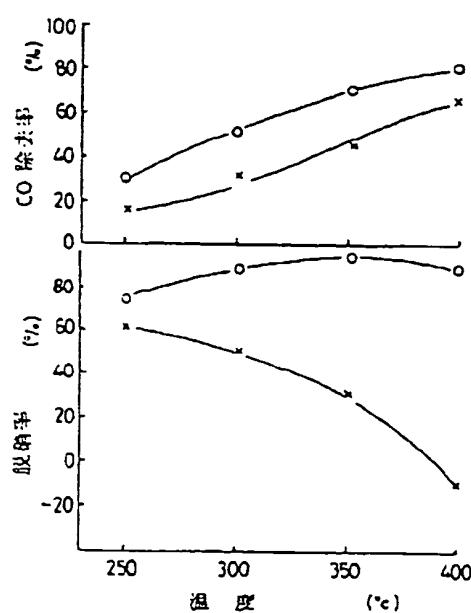


## 第2図

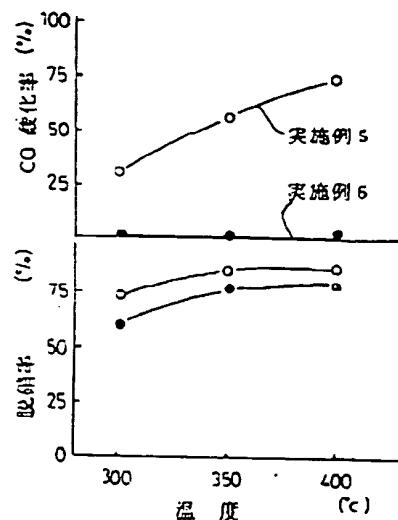
- A: 第1成分粒子
- B: 第2成分粒子



第4図

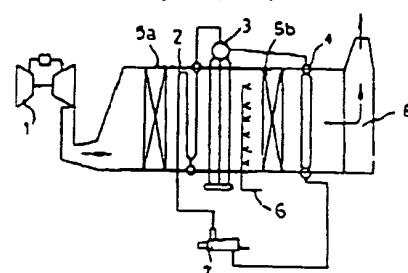


第5図



第6図

5a : CO 酸化触媒  
5b : 脱硝触媒



第7図

